

10/535702

PCT/JP03/14725

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.11.03

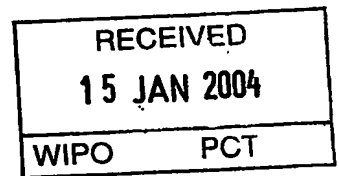
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月22日

出願番号  
Application Number: 特願2002-338745  
[ST. 10/C]: [JP 2002-338745]

出願人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社



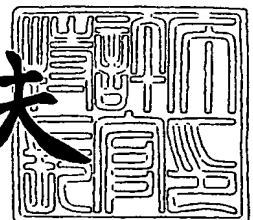
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年12月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04220

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04 301  
F01N 3/022  
C04B 38/00 303

【発明の名称】 触媒体

【請求項の数】 12

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内  
【氏名】 市川 周一

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内  
【氏名】 内田 靖司

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合されてなる多孔質担体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層が担持されてなる触媒体であって、

前記骨材粒子がその表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有し、少なくとも前記酸化物膜の一部を被覆するように、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層が形成されてなり、前記酸化物膜保護層が前記酸化物膜の一部と前記触媒層との間に配置されてなることを特徴とする触媒体。

【請求項2】 前記多孔質担体が、珪素（Si）元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分として構成されたものである請求項1に記載の触媒体。

【請求項3】 前記多孔質担体が、炭化珪素（SiC）、金属珪素結合炭化珪素（Si-SiC）、窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）から選択される少なくとも1種の物質を主たる成分として構成されたものである請求項1又は2に記載の触媒体。

【請求項4】 前記酸化物膜の主たる成分がシリカ（SiO<sub>2</sub>）である請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒体。

【請求項5】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、下記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の化合物である請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒体。

A群：スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、錫（Sn）、及びアンチモン（Sb）

【請求項6】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを

形成しない物質が、前記A群に属する元素のうち、ジルコニウム (Zr)、及びチタン (Ti) から選択される少なくとも1種の元素の化合物である請求項5に記載の触媒体。

【請求項7】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、前記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の酸化物と、シリカ (SiO<sub>2</sub>) との共融点が800℃以上である請求項5又は6に記載の触媒体。

【請求項8】 前記触媒層を担持する前の状態における前記多孔質担体の気孔率が40～90%である請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒体。

【請求項9】 前記触媒層が、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、及びロジウム (Rh) から選択される少なくとも1種の貴金属元素の化合物を含有する請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒体。

【請求項10】 前記多孔質担体が、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものである請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒体。

【請求項11】 前記多孔質担体が、前記複数のセルの入口側端面と出口側端面とが目封じ部によって互い違いに目封じされたものである請求項10に記載の触媒体。

【請求項12】 前記多孔質担体が、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、前記複数のハニカムセグメントが接合され、一体化されてなるものである請求項10又は11に記載の触媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガスの浄化用として好適に用いることができる触媒体に関し、詳しくは、非酸化物セラミックからなる触媒担体にNO<sub>x</sub>吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能な触媒体に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車の排ガス規制が強化される中、リーンバーンエン

ジンや直噴エンジン等が普及するに伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を効果的に浄化することのできる $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒が実用化されている。 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、アルカリ金属(カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、セシウム(Cs)等)、アルカリ土類金属(バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)等)、希土類(ランタン(La)、イットリウム(Y)等)等をその有効成分とするものであり、特に、Baは $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れるKの添加が試みられつつある。

【0003】 このような $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、通常、コーゼライトのような酸化物セラミックからなる触媒担体に担持された触媒体の形で使用される。

【0004】 しかし、酸化物セラミックからなる触媒担体は、排ガスによる高温下で活性となったアルカリ金属やアルカリ土類金属(以下、「アルカリ金属等」と記す)、とりわけ、Li、Na、K、Ca等による腐食によって劣化し易く、劣化が進展すると触媒担体にクラックが発生するという問題があった。また、触媒担体とアルカリ金属等とが反応するために経時的に触媒性能が低下するという問題もあった。

【0005】 このような問題に対しては、触媒担体の表面を何らかのコーティング層によって被覆し、そのコーティング層の上に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒を担持する方法が提案されている(例えば、特許文献1、及び特許文献2)。これらの方法によれば、コーティング層によってアルカリ金属等の触媒担体への拡散が抑制されるため、上記の問題を回避することが可能である。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-137590号公報

【特許文献2】

特開2002-59009号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年、触媒担体を構成する材料として、炭化珪素をはじめとする非酸化物セラミックが注目されてきている。非酸

化物セラミックは耐熱性や化学的耐久性に優れ、排ガスによる高温下であっても、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等とは反応しない。従って、酸化物セラミックのように、触媒担体にクラックが発生したり、触媒活性が低下するといった問題は生じないはずである。

【0008】 しかしながら、実際には、非酸化物セラミックからなる触媒担体にアルカリ金属等を担持させた場合、触媒担体にクラックが発生することはないものの、その触媒活性が使用時間に対して予測以上に低下してしまうという問題があった。

【0009】 本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、非酸化物セラミックからなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能な触媒体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、少なくとも骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜の一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を形成し、その酸化物膜保護層を酸化物膜の一部と触媒層との間に配置することによって、上記課題を解決可能であることに想到し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の触媒体を提供するものである。

【0011】 [1] 非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合されてなる多孔質担体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層が担持されてなる触媒体であって、前記骨材粒子がその表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有し、少なくとも前記酸化物膜の一部を被覆するように、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層が形成されてなり、前記酸化物膜保護層が前記酸化物膜の一部と前記触媒層との間に配置されてなることを特徴とする触媒体。

【0012】 [2] 前記多孔質担体が、珪素 (Si) 元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分として構成されたものである上記 [1] に

記載の触媒体。

【0013】 [3] 前記多孔質担体が、炭化珪素 ( $\text{SiC}$ )、金属珪素結合炭化珪素 ( $\text{Si-SiC}$ )、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) から選択される少なくとも1種の物質を主たる成分として構成されたものである上記 [1] 又は [2] に記載の触媒体。

【0014】 [4] 前記酸化物膜の主たる成分がシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) である上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の触媒体。

【0015】 [5] 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、下記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の化合物である上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の触媒体。

A群：スカンジウム ( $\text{Sc}$ )、チタン ( $\text{Ti}$ )、バナジウム ( $\text{V}$ )、クロム ( $\text{Cr}$ )、マンガン ( $\text{Mn}$ )、鉄 ( $\text{Fe}$ )、コバルト ( $\text{Co}$ )、ニッケル ( $\text{Ni}$ )、銅 ( $\text{Cu}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、ガリウム ( $\text{Ga}$ )、ゲルマニウム ( $\text{Ge}$ )、イットリウム ( $\text{Y}$ )、ジルコニウム ( $\text{Zr}$ )、ニオブ ( $\text{Nb}$ )、モリブデン ( $\text{Mo}$ )、錫 ( $\text{Sn}$ )、及びアンチモン ( $\text{Sb}$ )

【0016】 [6] 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、前記A群に属する元素のうち、ジルコニウム ( $\text{Zr}$ )、及びチタン ( $\text{Ti}$ ) から選択される少なくとも1種の元素の化合物である上記 [5] に記載の触媒体。

【0017】 [7] 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、前記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の酸化物と、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) との共融点が800℃以上である上記 [5] 又は [6] に記載の触媒体。

【0018】 [8] 前記触媒層を担持する前の状態における前記多孔質担体の気孔率が40~90%である上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の触媒体。

【0019】 [9] 前記触媒層が、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金 ( $\text{Pt}$ )、パラジウム ( $\text{Pd}$ )、及びロジウム ( $\text{Rh}$ ) から選択される少なくとも1種の貴金属元素の化合物を含有する上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の触媒体。



【0020】 [10] 前記多孔質担体が、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものである上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の触媒体。

【0021】 [11] 前記多孔質担体が、前記複数のセルの入口側端面と出口側端面とが目封じ部によって互い違いに目封じされたものである上記 [10] に記載の触媒体。

【0022】 [12] 前記多孔質担体が、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、前記複数のハニカムセグメントが接合され、一体化されてなるものである上記 [10] 又は [11] に記載の触媒体。

【0023】

【発明の実施の形態】 本発明者は、本発明の触媒体を開発するに際し、まず、非酸化物セラミックからなる触媒担体が本来  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒であるアルカリ金属等とは反応しないにも拘わらず、アルカリ金属等を担持すると、その触媒活性が使用時間に対して予測以上に低下してしまう理由を検討した。その結果、非酸化物セラミックからなる触媒担体は、それ自体はアルカリ金属等とは反応しないものの、触媒担体を構成する骨材粒子の表面の一部に酸化物膜が不可避免的に形成されており、その酸化物膜とアルカリ金属等とが反応し、低融点ガラスを形成するという現象を見出した。この現象により、アルカリ金属等が低融点ガラスに取り込まれてしまうため、触媒活性が急速に低下してしまうのである。

【0024】 そこで、本発明においては、少なくとも骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜の一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を形成し、その酸化物膜保護層を酸化物膜の一部と触媒層との間に配置することとした。このような構成により、酸化物膜とアルカリ金属等との反応を抑制することができるため、非酸化物セラミックからなる触媒担体に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合であっても、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

【0025】 以下、本発明の触媒体の実施の形態を具体的に説明する。なお、本明細書において「主たる成分」というときは、その成分が、全構成成分の合計質量に対し、50質量%以上を占めていることを意味する。

【0026】 本発明の触媒体は、非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合されてなる多孔質担体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層が担持されてなる触媒体であって、前記骨材粒子がその表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有し、少なくとも前記酸化物膜の一部を被覆するように、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層が形成されてなり、前記酸化物膜保護層が前記酸化物膜の一部と前記触媒層との間に配置されてなることを特徴とする触媒体である。

【0027】 (1) 多孔質担体

本発明に言う「多孔質担体」とは、触媒層を担持するための担体であって、多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合されてなる多孔質体から構成される。

【0028】 本発明における「骨材粒子」としては、非酸化物セラミック又は金属を主たる成分とするものが対象となる。本発明は、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜と、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されるアルカリ金属等との反応を抑制することを目的とするものであるため、骨材粒子としては、そのような酸化物膜が不可避免的に形成される性質を有していることが必要だからである。

【0029】 本発明における「多孔質担体」は、珪素 (Si) 元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分として構成されたもの、より具体的には、炭化珪素 (SiC)、金属珪素結合炭化珪素 (Si-SiC)、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) から選択される少なくとも1種の物質を主たる成分として構成されたものであることが好ましい。本発明の構成は、上述の酸化物膜の主たる成分が、アルカリ金属等との反応性が高いシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) である場合に特に有効であるが、珪素 (Si) 元素を含む非酸化物セラミック等はその表面に不可避免的にシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を主たる成分とする酸化物膜が形成されるからである。

【0030】 本発明における「多孔質担体」は、触媒層を担持する前の状態における気孔率が40～90%であるものが好ましく、45～80%であるものが更に好ましく、50～70%であるものが特に好ましい。気孔率が上記範囲未満

である場合には、後述のように、触媒体にフィルタとしての機能を付加する場合に圧力損失が大きくなる点において、上記範囲を超えると、実用上、必要な強度が得られない点において好ましくない。気孔率は、焼成温度や、原料の調合組成により制御することができる。例えば、非酸化物セラミック等の比率を減らし、ガラス相を増やすことで気孔率の小さな緻密質のものを作製することが可能であり、逆に、原料に有機物（グラファイト、澱粉等）を加え、焼成の際に焼失させて気孔を形成させることによって、気孔率の大きい多孔質のものを作製することもできる。なお、本発明に言う「気孔率」は、アルキメデス法により測定した気孔率を意味するものとする。

【0031】 なお、本発明の触媒体においては、多孔質担体の形状は特に限定されず、触媒担体として通常用いられるペレット、ビーズ、リング、フォーム等の形状であってもよいが、後述のように、触媒体にフィルタとしての機能を付加する場合に、フィルタ特性（圧力損失等）を高精度に設計することが可能である点において、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものであることが好ましい。

【0032】 本発明に言う「ハニカム状」とは、例えば、図1に示すハニカム構造体1のように、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって、流体の流路となる複数のセル3が形成されている形状を意味する。ハニカムの全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。

【0033】 また、ハニカムのセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、図1に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができるが、円形セル若しくは四角形以上の多角形セルとすることにより、セル断面において、コーナー部の触媒の厚付きを軽減し、触媒層の厚さを均一にすることができる。セル密度、開口率等を考慮すると、六角形セルが好適である。

【0034】 ハニカムのセル密度も特に制限はないが、本発明のように触媒担体として用いる場合には、6～1500セル／平方インチ（0.9～233セル／cm<sup>2</sup>）の範囲であることが好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000

$\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0035】 更に、本発明の触媒体においては、多孔質担体が上述のようなハニカム状である場合には、複数のセルの入口側端面と出口側端面とが目封じ部によって互い違いに目封じされたものであることが好ましい。このような構成により、触媒体にフィルタとしての機能を付加することができるからである（触媒担持フィルタ）。

【0036】 例えば、図2に示すような、複数のセル23の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部22によって目封じした構造としたハニカム構造体21によれば、被処理ガス $G_1$ を入口側端面Bからセル23に導入すると、ダストやパティキュレートが隔壁24において捕集される一方、多孔質の隔壁24を透過して隣接するセル23に流入した処理済ガス $G_2$ が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス $G_1$ 中のダストやパティキュレートが分離された処理済ガス $G_2$ を得ることができる。

【0037】 更にまた、本発明の触媒体においては、多孔質担体が上述のようなハニカム状である場合には、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、前記複数のハニカムセグメントが接合され、一体化されてなるもの（接合体）であることが好ましい。触媒体や触媒担持フィルタを構成するセラミックとしては、酸化物セラミックであるコージェライトが代表的であるが、本発明の触媒体に用いられる非酸化物セラミックは、コージェライトと比較して熱膨張率が大きいいため、温度分布による熱応力が大きくなる。従って、上記のような接合体の構造とすることで、熱応力を分散させ、熱応力によるクラックを防止することができる等、触媒体の耐熱衝撃性を改善することができる。

【0038】 触媒体を複数のハニカムセグメントで構成する場合、各セグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、耐熱衝撃性の改善効果が小さくなる一方で、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。このような点を考慮すると、各セグメントの大きさは、断面積（セル形成方向に対して垂直な断面）が $900 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であることが好ましく、 $900 \sim 5000 \text{ mm}^2$ であることが更に好ましく、 $900 \sim 3600 \text{ mm}^2$ であることが特に好ましく、触媒体の70体積%以上が、この

大きさのセグメントから構成されていることが好ましい。

【0039】 本発明における「多孔質担体」は、例えば、非酸化物セラミック又は金属からなる骨材粒子原料、水その他、所望により有機バインダ（ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、メチルセルロース等）、造孔剤（グラファイト、澱粉、合成樹脂等）、界面活性剤（エチレングリコール、脂肪酸石鹸等）等を混合し、混練することによって坏土とし、その坏土を所望の形状に成形し、乾燥することによって成形体を得、その成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、その仮焼体を本焼成することによって得ることができる。

【0040】 なお、多孔質担体をハニカム状とする方法としては、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。また、複数のセルの入口側端面と出口側端面とを目封じ部によって互い違いに目封じする方法としては、押出成形によってハニカム状の多孔質担体を成形し、乾燥した後、成形用の坏土と同一組成の坏土をセル開口部に充填する方法等が挙げられる。

#### 【0041】 (2) 酸化物膜保護層

本発明に言う「酸化物膜保護層」とは、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなるものであり、少なくとも上述の酸化物膜の一部を被覆するように形成される。この酸化物膜保護層が酸化物膜の一部と触媒層との間に配置された部分においては、上述の酸化物膜と触媒層とを確実に隔離することができ、酸化物膜と $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されたアルカリ金属等との反応を抑制することが可能となるため、非酸化物セラミックからなる触媒担体にアルカリ金属等を担持させた場合であっても、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

【0042】 なお、本発明においては、多孔質担体が非酸化物セラミック等によって構成されているため、多孔質担体の構成材料自体がアルカリ金属等と反応するわけではない。従って、多孔質担体の表面全体を酸化物膜保護層によって被覆するという構成は必須ではなく、少なくとも酸化物膜の一部を被覆すれば足りる点に特徴がある。一方、従来、触媒担体の構成材料として用いられてきた酸化物セラミック（コーージェライト等）の場合、触媒担体の構成材料自体がアルカリ

金属等と反応するために、触媒担体の表面全体を何らかのコーティング層によって被覆するという構成が必要となる。

【0043】 本発明に言う「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質」としては、具体的には、下記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の化合物が挙げられるが、酸化物膜保護層を形成するに際し、酸化物コロイド粒子（ジルコニアゾル、チタニアゾル等）のような微粒子を利用することが比較的容易である点において、下記A群に属する元素のうち、ジルコニウム（Zr）、及びチタン（Ti）から選択される少なくとも1種の元素の化合物であるものが好ましい。

A群：スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、錫（Sn）、及びアンチモン（Sb）

【0044】 本発明に言う「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない」とは、より具体的に説明すると、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、上記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の酸化物と、シリカ（SiO<sub>2</sub>）との共融点が800℃以上であることを意味する。共融点が800℃以上であることとしたのは、実際に触媒体が設置される環境（自動車の排ガス系統）の温度条件を考慮したものである。共融点が800℃以上であれば、酸化物膜保護層とアルカリ金属等とは実質上反応しないと考えられるため、酸化物膜とアルカリ金属等との反応を抑制することができ、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

【0045】 酸化物膜保護層の形成方法は特に限定されないが、例えば、上記多孔質担体に対して、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質を含むコーティング液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。

#### 【0046】 （3）触媒層

本発明にいう「触媒層」とは、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒であるアルカリ金属及び／又は

アルカリ土類金属の化合物を含有する層であって、多孔質担体上に担持されるものである。

【0047】 本発明の触媒体においては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されるアルカリ金属、アルカリ土類金属の種類は特に制限はなく、例えば、アルカリ金属としてはLi、Na、K、Cs、アルカリ土類金属としてはCa、Ba、Sr等が挙げられる。中でも、Kは高温域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れるため、特に好適に用いることができる。

【0048】 また、本発明に言う触媒層は、上述のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、及びロジウム(Rh)から選択される少なくとも1種の貴金属元素の化合物を含有するものであってもよい。これらの貴金属は、アルカリ金属等が $\text{NO}_x$ を吸蔵するに先立って排ガス中のNOと $\text{O}_2$ とを反応させて $\text{NO}_2$ を発生させたり、一旦吸蔵された $\text{NO}_x$ が放出された際に、その $\text{NO}_x$ を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させたりすることができ、 $\text{NO}_x$ の浄化能力が向上する点において好ましい。アルカリ金属等や貴金属等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、多孔質担体に担持させることが好ましい。

【0049】 本発明の触媒体には、三元触媒に代表される $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒以外の触媒成分、セリウム(Ce)及び／又はジルコニウム(Zr)の酸化物に代表される助触媒、HC(Hydro Carbon)吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とこれらの浄化材とを混在させた状態で担持させてもよいが、層状に積層して担持させる方が、より好ましい。更には、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とこれらの浄化材とを別個の担体に担持させ、これらを排気系内で適宜組み合わせることも好ましい。

【0050】 触媒層の形成方法は特に限定されないが、例えば、酸化物膜保護層を形成した多孔質担体に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。

【0051】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例、及び比較例における骨材粒子原料の平均粒子径については、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、島津製作所製セディグラフ5000-02型等）により測定した50%粒子径の値を使用した。

#### 【0052】

##### [多孔質担体の製造]

##### (担体1)

骨材粒子として、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ の炭化珪素粉80質量部、及び平均粒子径が $5\mu\text{m}$ の金属珪素粉20質量部の合計100質量部を用意した。そして、この骨材粒子100質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース10質量部、造孔剤として澱粉10質量部、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坏土を調製した。

【0053】 上記の坏土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波乾燥とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム状の成形体を得た。得られた成形体の全体形状は、端面（セル開口面）形状が $35\text{mm}\times 35\text{mm}$ の正方形、長さが $152\text{mm}$ であり、セル形状は $1.2\text{mm}\times 1.2\text{mm}$ の正方形セル、隔壁の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ （ $300\text{セル}/\text{平方インチ}$ ）、総セル数が576セルのものであった。

【0054】 上記成形体は、大気雰囲気中、約 $400^\circ\text{C}$ で5時間、仮焼（脱脂）することによって仮焼体とし、この仮焼体を、アルゴン雰囲気中、約 $1450^\circ\text{C}$ で2時間焼成することによって、多孔質担体を得た（金属珪素結合炭化珪素）。この多孔質担体は、アルキメデス法により測定した気孔率が52%、水銀圧入法により測定した平均細孔径は $20\mu\text{m}$ であった。この多孔質担体を「担体1」とする。

#### 【0055】

##### (担体2)

骨材粒子として、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の金属珪素粉を100質量部を用意し



た。そして、この骨材粒子100質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース10質量部、造孔剤として澱粉10質量部、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坏土を調製した。

【0056】 上記の坏土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波乾燥とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム状の成形体を得た。得られた成形体の全体形状は、端面（セル開口面）形状が35mm×35mmの正方形、長さが152mmであり、セル形状は1.2mm×1.2mmの正方形セル、隔壁の厚さが310 $\mu$ m、セル密度が46.5セル/cm<sup>2</sup>（300セル/平方インチ）、総セル数が576セルのものであった。

【0057】 上記成形体は、大気雰囲気中、約400℃で5時間、仮焼（脱脂）することによって仮焼体とし、この仮焼体を、窒素雰囲気中、約1450℃で2時間焼成することによって、多孔質担体を得た（窒化珪素）。この多孔質担体は、アルキメデス法により測定した気孔率が52%、水銀圧入法により測定した平均細孔径は10 $\mu$ mであった。この多孔質担体を「担体2」とする。

#### 【0058】

##### 〔酸化物膜保護層の形成〕

上記の担体1及び担体2に対して、市販の硝酸溶液のチタニアゾル又は硝酸溶液のジルコニアゾルをウォッシュコートすることにより、上記担体を構成する骨材粒子の表面に形成された酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように、酸化物膜保護層を形成した。コート量については、多孔質担体の単位体積あたりの質量で規定し、5g/L、25g/L、50g/Lのいずれかの量とした。1回のウォッシュコートでコート量が所定の値に達しなかった場合には、所定の値に到達するまでウォッシュコートを繰り返した。その後、700℃、1時間の条件で熱処理を行うことにより、焼きつけを行った。

#### 【0059】

##### 〔触媒液の調製及び触媒体の作製〕

市販の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（比表面積：200m<sup>2</sup>/g）を、(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液とKNO<sub>3</sub>水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2

時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して600℃で3時間電気炉にて焼成した。こうして得られた（白金+カリウム）含有 $\gamma$ -アルミナ粉末（（Pt+K）-predoped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に、市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、触媒液（ウォッシュコート用スラリー）を調製した。

【0060】 カリウムの担持量は、多孔質担体体積あたり20 g/Lとなるように調整した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、白金（Pt）及びカリウム（K）との量関係は、触媒担体となる多孔質担体に触媒液をウォッシュコートし最終的に熱処理を経た段階で、カリウム担持量が20 g/L（多孔質担体体積あたり）である場合に、白金（Pt）が30 g/cft（1.06 g/L）（多孔質担体体積あたり、白金（Pt）元素ベースの質量）となるように調整した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルの添加量は、その固形分が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の5質量%となる量とし、水分については、触媒液がウォッシュコートし易い粘性となるよう適宜添加した。

【0061】 得られた触媒液に、触媒担体となる多孔質担体を浸漬し、セル内の余分な液を吹き払った後、乾燥した。得られたカリウム担持体を電気炉にて600℃で1時間熱処理することにより、触媒体を作製した。なお、担体1に酸化物膜保護層を形成することなく、触媒層を形成したものを比較例1、担体2に酸化物膜保護層を形成することなく、触媒層を形成したものを比較例2とした。

#### 【0062】

（カリウム拡散抑制制度の評価）

各触媒体について、水分を10%（体積%）共存させながら、750℃で30時間保持する加速耐久試験を行い、試験の前後に、エネルギー分散型分光計により測定したカリウム濃度分布図により、カリウムの分散の程度（拡散抑制制度）を評価した。その結果を表1に示す。なお、評価は、加速耐久試験の前後におけるカリウムの拡散程度を基準とし、カリウムがほとんど拡散せず、試験前とほぼ同等であった場合をA、カリウムが若干拡散した場合をB、カリウムが元の位置に若干残存し、ほとんどが拡散した場合をC、カリウムが元の位置にほとんど残存していない場合をDとした。

#### 【0063】

【表 1】

	多孔質担体	酸化物膜保護層	コート量	K拡散抑制度
実施例 1	担体 1	TiO <sub>2</sub>	5 g/L	B
実施例 2	担体 1	TiO <sub>2</sub>	25 g/L	A
実施例 3	担体 1	TiO <sub>2</sub>	50 g/L	A
実施例 4	担体 1	ZrO <sub>2</sub>	25 g/L	A
実施例 5	担体 1	ZrO <sub>2</sub>	50 g/L	A
実施例 6	担体 2	TiO <sub>2</sub>	25 g/L	A
実施例 7	担体 2	ZrO <sub>2</sub>	25 g/L	A
比較例 1	担体 1	なし	—	D
比較例 2	担体 2	なし	—	D

## 【0064】

(結果)

表 1 に示す結果から明らかな通り、実施例 1～7 の触媒体では、カリウムの拡散を効果的に抑制できることが判明した。即ち、非酸化物セラミックからなる触媒担体に NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能であると考えられた。一方、比較例 1～2 の触媒体では、カリウムの拡散を殆ど抑制することができなかった。なお、表 1 には記載しなかったが、触媒成分をカリウムからナトリウム、リチウムに変更して評価した場合でも同様の結果を示した。

## 【0065】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、多孔質担体において、少なくとも骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜の一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を形成し、その酸化物膜保護層を酸化物膜の一部と触媒層との間に配置することとしたので、非酸化物セラミックからなる触媒担体に NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 ハニカム構造体の例により、「ハニカム状」を説明する模式図である。

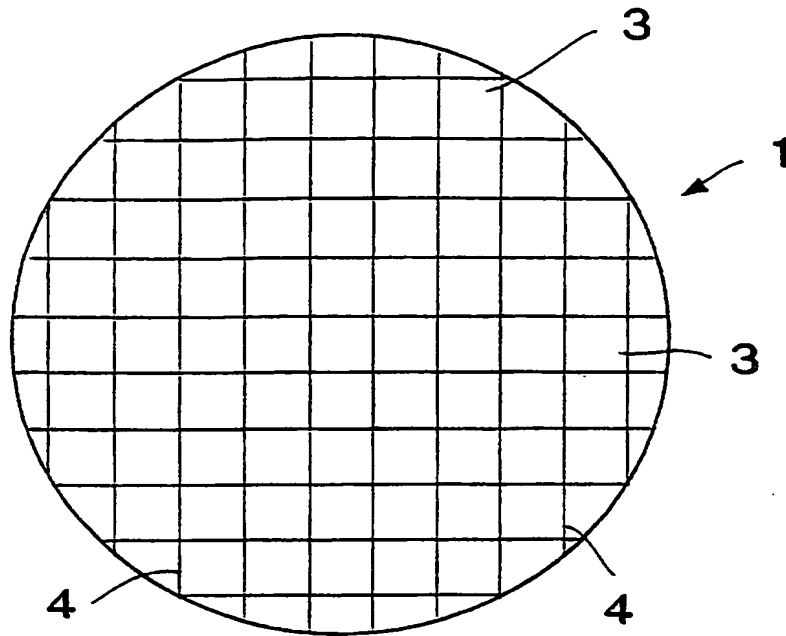
【図 2】 ハニカム構造体を目封じした構造の例を示す模式図である。

【符号の説明】

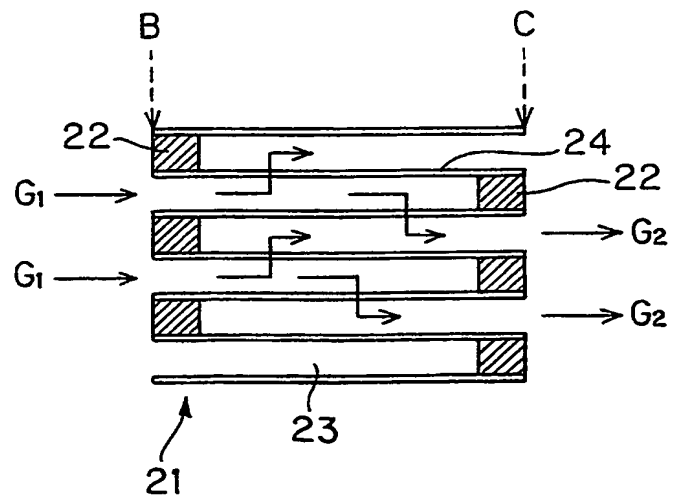
1, 2 1 …ハニカム構造体、3, 2 3 …セル、4, 2 4 …隔壁、2 2 …目封じ部  
、B …入口側端面、C …出口側端面、G<sub>1</sub> …被処理ガス、G<sub>2</sub> …処理済ガス。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非酸化物セラミックからなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能な触媒体を提供する。

【解決手段】 非酸化物セラミックを主たる成分とする多数の骨材粒子が相互に結合されてなる多孔質担体に、アルカリ金属等の化合物を含有する触媒層が担持されてなる触媒体である。少なくとも骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜の一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を形成し、その酸化物膜保護層を酸化物膜の一部と触媒層との間に配置する。

【選択図】 なし

特願 2002-338745

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**